

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-036204
 (43)Date of publication of application : 06.02.1990

(51)Int.CI. C08F 10/10
 C08F 2/00
 C08F 4/16

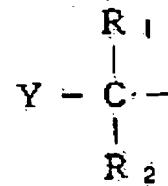
(21)Application number : 63-187254 (71)Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD
 (22)Date of filing : 26.07.1988 (72)Inventor : FUJISAWA HIROSHI
 NODA KOJI
 IMANAKA MASAYOSHI
 WAKABAYASHI HIROSHI

(54) PRODUCTION OF ISOBUTYLENE-BASED POLYMER HAVING FUNCTIONAL TERMINAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain at low cost the title polymer for, e.g., adhesives by polymerizing a cationically polymerizable monomer including isobutylene in an inert solvent using a catalyst made up of a specific metal halide and an initiator combined with chain transfer agent.

CONSTITUTION: The objective polymer can be obtained by polymerizing a cationically polymerizable monomer including isobutylene in an inert solvent (e.g., methylene chloride) using a catalytic system, a combination of (A) a metal halide of formula SnX_4 (X is halogen) or formula TiX_4 (e.g., titanium tetrachloride) with (B) an initiator combined with chain transfer agent consisting of an aromatic compound having substituent, of the formula [Y is halogen, RCOO (R is monovalent organic group) or RO; R1 is H; R2 is H or (substituted) monovalent hydrocarbon group] [e.g., p-bis (chloromethyl)durene].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

English Translation of JP 02-36204 A

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
 3. The drawings and tables are not translated:
-

Claims

① It is chemical agent having aromatic ring as chain transfer agent and the initiator on cation polymerizable monomers containing isobutylene are polymerized in inactive solvent using catalyst type comprising chain transfer agent and metal halide and initiator, and producing isobutylene polymer having functionality end, and on the aromatic ring, follows radical [, here, as for Y, halogen atom or RCOO^- basis or RO^- basis (R shows organic group) of 1 value.] As for R1, hydrogen atom, R2 show hydrogen atom or substitution or hydrocarbon group of 1 value of non-substitution].

As metal halide a compound to have is used as を substituent and to mention above, SnX_4 or TiX_4 (X shows halogen atom here.) A manufacturing process of an isobutylene polymer having the functionality end including using を.

② Chain transfer agent and initiator is a general formula

[Z in an expression shows lower alkyl groups or halogen atom.] As for Y, same for the above]. A method as claimed in claim Clause 1 that is the compound which it appears, and is presented.

③ A method as claimed in claim Clause 2 that is at least a kind that chain transfer agent and initiator was chosen as than a group of p- screw (chloromethyl) デュレン, p- screw (methoxymethyl) デュレン and p- screw (acetoxyethyl) デュレン.

④ A method as claimed in claim Clause 1 that uses SnCl_4 or TiCl_4 as metal halide.

A detailed description of the invention field of industrial application

The present invention is related to a manufacturing process of an isobutylene polymer having the functionality end. More particularly, if cationic polymerization can place the cation polymerizable monomers that the present invention contains isobutylene, it is done in case , by what is reacted in the presence of chain transfer agent and particular initiator and metal halide, radical having halogen atom or functionality is related to a method to produce polymer containing the isobutylene polymer which there is in molecular end at high content.

Conventional technology and the problems

It makes a polymer having the functionality bases such as hydroxy group uses the functionality basis as the molecule end, and form bond between polymer, and it is succeeded in getting hardening. Such a polymer is referred to as テレケリックポリマー, is used as bonding adhesive, a sealing component, coating agent. Polyether having hydroxy group or

polyester can be given for a representative example of テレケリックポリマー on the molecule end, these polymers use polyisocyanate chemical agent, and can be succeeded in getting hardening.

The end functionality polymer which uses polyisobutylene as main chain is suggested recently (U.S. Patent No. 4276394 specification). Polyisobutylene can be superior to electrical characteristics such as resistance to climate, electrical characteristics or dielectric characteristics and gas barrier characteristics originally , as for the, therefore, such end functionality polyisobutylene, a thing used for new field of application of seed is expected.

In U.S. Patent No. 4276394 specification, as for the end functionality isobutylene polymer, chain transfer agent and initiator and that is produced isobutylene in an existence bottom of catalyst by a method as referred to as inifer method making do cationic polymerization be disclosed , in doing so, what can be used as by inifer method as chain transfer agent and initiator and catalyst various kinds of chemical agent is mentioned again. However, actually chain transfer agent and initiator is limited to the chemical agent which can produce chemical agent ("the third grade carbocation generation compound is said as follows) which can produce the third grade carbocation which the aromatic ring which is the carbocation which is stable couples, the stable carbon positive ion which seem to be 1,4- bis (a - chloroisopropyl) benzene concretely (p- DCC" is said as follows). Polymerization reaction type of isobutylene of a case with the use of p- DCC is shown as chain transfer agent and initiator as follows.

In addition, only BCl_3 which is the Lewis acid which, as a practical matter, is mild in side reaction (cyclization reaction) which produces indanyl radical as shown in the next formula when strong Lewis acid is used as catalyst is had, and end functionality falling according to the method as claimed in the United States Patent specification is used as catalyst.

However, as for the third grade carbocation generation compound used as chain transfer agent and initiator, there is a difficulty for acquisition. As for the chemical agent as shown in the next formula which was substituted for hydrogen atom in aromatic ring in methyl group to avoid side reaction such as the above in particular, acquisition is extremely difficult.

If the first grade - the second grade carbocation which aromatic ring couples is the third grade carbocation 程, and there is not, it is done, and it is considerably believed with the carbocation which is stable. The compound which 而 is done, and can produce the first grade - the second grade carbocation, chemical agent (for example, $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$) which can produce the first grade carbocation in particular are cheap, and acquisition is easy. In addition, for example, the chemical agent which can produce carbocation coupling the aromatic ring which hydrogen atom in aromatic ring is substituted for to avoid side reaction, acquisition is easy for chemical agent shown in the next formula.

Thus, if the compound which can produce the first grade - the second grade carbocation which aromatic ring couples can be used as chain transfer agent and initiator, it is useful at all.

However, according to the study of a person of present invention, it became clear that

polymerization reaction was not worse to polymerize in isobutylene in the presence of chain transfer agent (for example, ClCH₂C₆H₄CH₂Cl) and the initiator which produced such a carbocation and BC_l₃ either.

It is an object of this invention is to provide a method the compound which can produce the first grade - the second grade carbocation which aromatic ring couples is used as chain transfer agent and initiator, and to polymerize isobutylene.

Means to solve problems

If the present invention polymerizes in a kind or solvent of higher than two kinds chosen cation polymerizable monomers containing isobutylene as than group comprising chlorinated hydrocarbon chemical agent and n- hexane using catalyst type comprising chain transfer agent and metal halide and initiator, and isobutylene polymer having functionality end is produced, it is hit, it is chemical agent having aromatic ring as chain transfer agent and the initiator, and it is follows radical on the aromatic ring

[here, Y shows halogen atom or the RCOO⁻ basis or the RO⁻ basis (R, organic group of 1 value). .] that hydrogen atom, R₂ show hydrogen atom or substitution or hydrocarbon group of 1 value of non-substitution as for R₁

As metal halide a compound ("an aromatic ring compound" is said as follows) to have is used as α substituent and to mention above, SnX₄ or TiX₄ (X shows halogen atom here.) A manufacturing process of an isobutylene polymer having the functionality end including using α is concerned with.

In instant specification, is not limited with cation polymerizable monomers containing isobutylene by principal monomer comprising isobutylene chisels, monomer substituted for 50 % by weight (it is written down with merely [%] as follows) following of isobutylene in the cation polymerizable monomers which can do isobutylene and copolymerization is meant.

For example, for the cation polymerizable monomers which isobutylene and inter-polymerization can be made, olefin, conjugated dienes of carbon number 3-12, vinyl ether, aromatic vinyl compound, vinylsilane, allylsilane are given. Olefin and conjugated dienes of carbon number 3-12 are preferable in these.

For the isobutylene and an operative example of the inter-polymerization cation polymerizable monomers which can do , for example, propylene, one - butene, two - butene, two - carbonyl -1 - butene, three - carbonyl -1 - butene, pentene, four - carbonyl -1 - pentene, hexene, vinylcyclohexane, butadiene, isoprene, cyclopentadiene, methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, styrene, a - methylstyrene, dimethylstyrene, monochlorostyrene, dichlorostyrene, 8 - pinene, indene, vinyl trichlorosilane, vinyl carbonyl dichlorosilane, vinyl dimethyl chlorosilane, vinyl dimethyl methoxy silane, vinyltrimethylsilane, divinyl dichlorosilane, divinyl dimethoxy silane, divinyl dimethylsilane, 1,3- 1,1,3- divinyl - tetramethyldisiloxane, trivinyl methylsilane, tetravinylsilane, allyltrichlorosilane, allyl carbonyl dichlorosilane, allyl dimethyl chlorosilane, allyl dimethyl

methoxy silane, allyltrimethylsilane, diallyl dichlorosilane, diallyl dimethoxy silane, diallyl dimethylsilane, γ -methacryloyloxy propyl trimethoxysilane,

γ -methacryloyloxy propyl carbonyl dimethoxy silane is given. Of these, propylene, one-butene, two-butene, styrene, butadiene, isoprene, cyclopentadiene are preferred. Independent, isobutylene and interpolymerization cation polymerizable monomers one kind which can do may use these together with isobutylene, and it may be used together in higher than two kinds.

The chemical agent which is the halogen atom which Y coupled by the present invention in the first grade or the second grade carbon atom of benzylic position in parenchyma for an example of the aromatic ring compound which is chain transfer agent and used initiator, $\text{RCOO} \cdot$ radical or $\text{RO} \cdot$ radical (here, R, organic group of 1 value) is given. For an operative example of R, substitution or hydrocarbon group of C1-10 of non-substitution is preferable, and an alkyl group of C1-3 depends, and preferred, methyl group is the most desirable. In addition, when R2 in a general formula (I) is hydrocarbon group of 1 value, hydrocarbon group of C1-10 is preferable and an alkyl group of C1-3 depends and is desirable, and methyl group is the most desirable. For aromatic ring comprising an aromatic ring compound to apply to the present invention, even a thing formed by condensation reaction is preferable, and even a thing of non-condensed system is preferable. For example, benzene ring, naphthalene ring, anthracene ring, phenanthrene ring, pyrene ring are nominated for an operative example of such an aromatic ring, of course can be used biphenyl which there is aromatic ring more than 2, Ph-(CH₂)₁-Ph radical (1-10 Ph, phenyl group, l, integers), PhOPh.

Normal 1-6 are preferable, and, on these aromatic ring, the basis expressed in the general formula (I) had better substitute for 2-5. Furthermore, on these aromatic ring, aliphatic hydrocarbon group and hydroxy group of normal chain of carbon number 1-20 and (or) branching, ether group, radical having functional group such as vinyl group and halogen atom may be substituted for.

For example, for an operative example of chain transfer agent and the initiator, Y is the same for the above in [above compounds A-J. Lower alkyl groups or halogen atom is preferable, and Z shows methyl group. .] that n shows an integer of 0 or 1-5

Is given equal が, compound C is preferred in this.

If, in above compounds A-J, it is shown to that operative example of a preferred compound, it is as follows.

These compounds are ingredients used as chain transfer agent and initiator, and molecular weight of a polymer provided by the use quantity can be controlled. According to the present invention, around 0.01-20% are preferable, and above compounds had better be usually used at the rate of around 0.1-10% as against cation polymerizable monomers containing isobutylene.

In addition, metal halide used in the present invention is a compound expressed in general formula SnX_4 or TiX_4 (same for the above as for X). SnCl_4 in particular and TiCl_4 are

preferred in this.

As for the quantity of use of the metal halide, around 0.1-10 times are preferable for number of moles of chain transfer agent and initiator, and around 2-5 times are preferable.

In the present invention, for example, chloro-methane, chloroform, carbon tet, chloroethane, dichloromethane, 1,1-dichloroethane, 1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, 1,1,2,2-tetra chloroethane, chlorinated hydrocarbon chemical agent such as tetrachloroethylene or n-hexane is used as polymerization solvent. Or these mix a kind more than two kinds alone, and it can be used. If the process of the present invention is performed, when it is done in case, while even batch method adding the back monomer which taught one container solvent, chain transfer agent and initiator, a catalytic substance (metal halide) is preferable, and teaching solvent, monomer, chain transfer agent and initiator, catalyst (metal halide) in the system which there is serially, it is reacted, even continuous process taken out is more preferable.

In the process of the present invention, 10 or more around -130 degrees Celsius are preferable, and preferably, for polymerization temperature, it had better be assumed -20 or more around -80 degrees Celsius, dimension is usually desirable for polymerization time for 0.5-60, and it is dimension for 1-30 minutes. In addition, for monomer concentration in polymerization, around 0.1-8 mol/l are preferable, and around 0.5-5 mol/l are preferable.

In the present invention, a stop of polymerization reaction of the cation polymerizable monomers is not limited in particular, a conventional favorite trick can be applied both. According to the present invention, it is preferable to stop polymerization reaction by addition of alcohols such as methanol in particular.

An effect of the invention

In the process of the present invention, the chemical agent which can produce the first grade - the second grade carbocation which aromatic ring used as chain transfer agent and initiator couples is cheap, and it is the chemical agent which is easy to be obtained, and metal halide is compared with BCl_3 again, it is cheap. Thus, according to the present invention, polymer of isobutylene can be got with low cost very much.

In addition, it is what chain transfer agent and initiator having the aromatic ring which hydrogen atom in aromatic ring is substituted for according to the process of the present invention can be used as, and end functionality can get high isobutylene polymer with low cost easily.

Halogen atom or ester or isobutylene polymer content having the functionality end based on alkoxy content is high, and, according to the process of the present invention, small polymer of molecular weight distribution can be provided.

An example is advocated in lower than example, and the present invention is clarified still more.

Example 1

A feather for agitation, three-way stop-cock, a vacuum line are installed in autoclave made

by resist pressure glass of 11, and it is dehumidified because polymerization vessel is heated to vacuum at 100 degrees Celsius in spite of being a spread coating in a vacuum line for one hour, three-way stop-cock was used after cooling to room temperature, and it was returned to normal pressure with nitrogen.

While carrying away nitrogen from one side of three-way stop-cock afterwards, a syringe was used, and dichloromethane 290ml that were polymerization solvent dehumidified by calcium hydride processing were introduced into autoclave. Furthermore, dichloromethane solution of 50ml that made p-screw (chloromethyl) テュレン 10 millimeters mol dissolve was added.

After the isobutylene which was spin-dried by passing the column which baryta was filled with next connected the product made in needle valve resist pressure glass liquefied gas thief tube which 40g entered belonging to in three-way stop-cock, digestion does container body in dry ice - acetone bath of -70 degrees Celsius, while agitating polymerization container interior, it was cooled for one hour. After cooling, after having made the inside subatmospheric pressure by a vacuum line, opened needle valve, and isobutylene was introduced into polymerization vessel from a product made in resist pressure glass liquefied gas thief tube. Return continues being cooled in normal pressure more afterwards in an agitation bottom for one hour by carrying away nitrogen from one side of three-way stop-cock, polymerization vessel was cooled to -35 degrees Celsius.

It makes a syringe is used, and titanium tetrachloride 40 millimeters mol is added from three-way stop-cock next, and begin polymerization, polymerization was stopped by adding cooled methanol in lower than -40 degrees Celsius beforehand at a point in time that passed for 30.

A polymerization container is returned to room temperature, and removal does drawing, isobutylene of unreacting, dichloromethane and methanol in eggplant pattern flask with reaction mixture after stopping polymerization, till it becomes neutral after dissolution in n-hexane of 400ml in the polymer which stayed, flush of this solution was repeated. This n-hexane solution is concentrated to 80ml afterwards, it made separate a polymer for deposition by pouring this concentrated solution into acetone of 11.

In this way it makes n-hexane of 400ml dissolve a provided polymer again, it is dehumidified with an anhydrous magnesium sulfate, and ■ is spent, because reduced pressure removal did n-hexane, isobutylene polymer was got.

Hardness of resonance signal of the proton which yield was calculated than yield of a provided polymer, and belonged to each configuration by $^1\text{H-NMR}$ (300MHz) law in end configuration by GPC method in ■ n and ■ w/ ■ n again was demanded by measurement, a thing compared with. The results of the tests are shown in the following table 2.

Example 2 to 6

Polymer is produced with example 1 similarly except that a measuring scale falls generally, and a kind and quantity of chain transfer agent and initiator and a catalytic substance were changed as shown in follows table 1, it was evaluated. The results of the tests are shown in

the following table 2.

Example 7-12

A measuring scale falls generally, and dichloromethane 1,1 which is polymerization solvent are changed in dichloroethane, polymer is produced with example 1 similarly except that a kind and quantity of chain transfer agent and initiator and catalyst were changed as shown in follows table 3, it was evaluated. The results of the tests are shown in the following table 4.

It is good and but, as is apparent from table 2 and a result of table 4, molecular weight of a polymer of the present invention provided under conditions of the above is aimed at neighborhood and distribution being small in molecular end of the polymer in setting ■ n, it is high, and what is introduced into is understood.

In addition, an indanyl frame lowering end functionalization factor in a case with the use of デュレンタイプ which ArH of the phenyl group which is a nucleus of chain transfer agent and initiator was substituted for entirely by methyl group does not do vice·life at all.

In addition, manufacture of functionality end polymer the functional group which chain transfer agent and initiator has by control of polymerization condition precedent is just included in polymer end or have RO radical in end is possible.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-36204

⑫ Int. Cl. 5

C 08 F 10/10
2/00
4/16

識別記号

MFG
MDY
MEH

府内整理番号

8721-4 J
7107-4 J
7311-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)2月6日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑭ 発明の名称 官能性末端を有するイソブチレン系ポリマーの製造法

⑮ 特願 昭63-187254

⑯ 出願 昭63(1988)7月26日

⑰ 発明者 藤沢 博 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17

⑰ 発明者 野田 浩二 兵庫県神戸市垂水区小東山6丁目11-21

⑰ 発明者 今中 正能 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘1丁目3-6

⑰ 発明者 若林 宏 兵庫県神戸市垂水区舞子台2丁目8番B-102

⑰ 出願人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

⑰ 代理人 弁理士 三枝 英二 外2名

明細書

発明の名称 官能性末端を有するイソブチレン系
ポリマーの製造法

特許請求の範囲

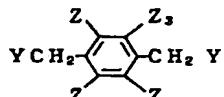
① イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーを金属ハロゲン化物及び開始剤兼連鎖移動剤から成る触媒系を使用して不活性溶媒中で重合させて官能性末端を有するイソブチレン系ポリマーを製造するに当り、上記開始剤兼連鎖移動剤として芳香環を有する化合物であって、該芳香環上に下記基



[ここで、Yはハロゲン原子又は $RCOO-$ 基
又は $RO-$ 基 (Rは一価の有機基) を示す。
 R_1 は水素原子、 R_2 は水素原子又は置換も
しくは非置換の一価の炭化水素基を示す。]

を置換基として有する化合物を使用し、且つ上記金属ハロゲン化物として SnX_4 又は TiX_4 (ここでXはハロゲン原子を示す。) を使用することを特徴とする官能性末端を有するイソブチレン系ポリマーの製造法。

② 開始剤兼連鎖移動剤が一般式



[式中Zは低級アルキル基又はハロゲン原子を示す。Yは前記に同じ。]

で表わされる化合物である請求項第1項記載の方法。

③ 開始剤兼連鎖移動剤がp-ビス(クロロメチル)デュレン、p-ビス(メトキシメチル)デュレン及びp-ビス(アセトキシメチル)デュレンからなる群より選ばれた少くとも一種である請求項第2項記載の方法。

④ 金属性ハロゲン化物として SnCl_4 又は TiCl_4 を用いる請求項第1項記載の方法。
発明の詳細な説明

建築上の利用分野

本発明は、官能性末端を有するイソブチレン系ポリマーの製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーをカチオン重合させるに際し、特定の開始剤兼連鎖移動剤及び金属ハロゲン化物の存在下で反応させることにより、ハロゲン原子又は官能性を有する基が分子末端に存在するイソブチレン系ポリマーを高含有率で含有するポリマーを製造する方法に関する。

従来の技術及びその問題点

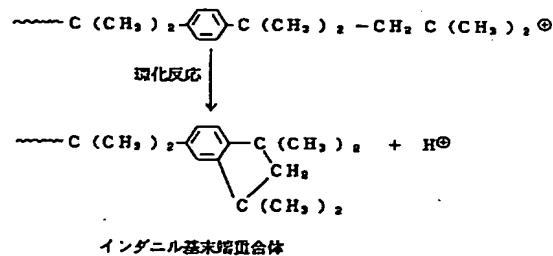
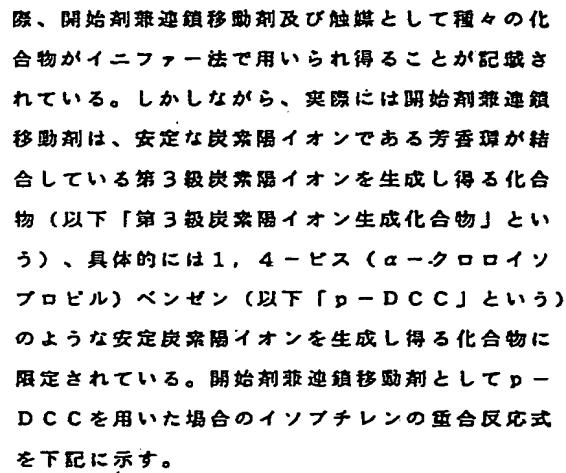
分子末端に水酸基等の官能性基を有するポリマーは、該官能性基を用いてポリマー間に結合を形成させて硬化せしめられるものである。このようなポリマーは、テレケリックポリマーと呼ばれ、

接着剤、シーリング剤、コーティング剤等として用いられている。テレケリックポリマーの代表例としては分子末端に水酸基を有するポリエーテルやポリエステル等を挙げることができ、これらのポリマーはポリイソシアネート化合物を用いて硬化せしめられ得る。

最近主鎖としてポリイソブチレンを用いる末端官能性ポリマーが提案されている（米国特許第4276394号明細書）。ポリイソブチレンは元來耐候性、電気絶縁性や誘電特性等の電気特性及びガスバリヤー性等に優れており、従って斯かる末端官能性ポリイソブチレンは種々の新しい用途に用いられることが期待されている。

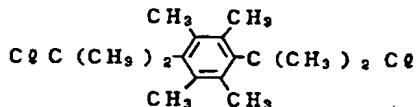
上記米国特許第4276394号明細書には、末端官能性イソブチレン系ポリマーは、開始剤兼連鎖移動剤及び触媒の存在下にイソブチレンをカチオン重合させるイニファー法と呼ばれる方法により製造されることが開示されており、またこの

また、上記米国特許明細書に記載の方法によれば、触媒として強いルイス酸を用いると次式に示すようなインダニル基を生成する副反応（環化反応）が起り末端官能性が低下してしまうので、実際にはマイルドなルイス酸である B C 2, だけが触媒として用いられているに過ぎない。

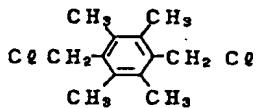


しかしながら、開始剤兼述縫移動剤として用いられる第3級炭素陽イオン生成化合物は入手に難がある。特に上記のような副反応を避けるために芳香環上の水素原子をメチル基等で置換した次式

に示すような化合物は入手が極めて困難である。



芳香環が結合している第1級乃至第2級炭素陽イオンは、第3級炭素陽イオン程でないにしてもかなり安定な炭素陽イオンと考えられている。而して第1級乃至第2級炭素陽イオンを生成し得る化合物、特に第1級炭素陽イオンを生成し得る化合物（例えば $\text{C}_6\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6$ 等）は安価で入手が容易である。また副反応を避けるため芳香環上の水素原子が置換されている芳香環を結合している炭素陽イオンを生成し得る化合物、例えば次式に示す化合物も入手が容易である。



従って芳香環が結合している第1級乃至第2級

動剤として芳香環を有する化合物であって、該芳香環上に下記基



〔ここで、Yはハロゲン原子又は RCOO- 基又は RO- 基（Rは一価の有機基）を示す。 R_1 は水素原子、 R_2 は水素原子又は置換もしくは非置換の一価の炭化水素基を示す。〕

を置換基として有する化合物（以下「芳香環化合物」という）を使用し、且つ上記金属ハロゲン化物として SnX_4 又は TlX_4 （ここでXはハロゲン原子を示す。）を使用することを特徴とする官能性末端を有するイソブチレン系ポリマーの製造法に係る。

本明細書において、イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーとは、イソブチレンのみからなるモノマーに限定されるものではなく、イソ

炭素陽イオンを生成し得る化合物を開始剤兼連鎖移動剤として用いることができるなら非常に有益である。

しかしながら、本発明者の研究によれば、このような炭素陽イオンを生成する開始剤兼連鎖移動剤（例えば $\text{C}_6\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6$ ）と BCl_3 との存在下でイソブチレンを重合しようとしても重合反応は進行しないことが判明した。

本発明の目的は、芳香環が結合している第1級乃至第2級炭素陽イオンを生成し得る化合物を開始剤兼連鎖移動剤を用いてイソブチレンを重合させる方法を提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明は、イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーを金属ハロゲン化物及び開始剤兼連鎖移動剤から成る触媒系を使用して不活性溶媒中で重合させて官能性末端を有するイソブチレン系ポリマーを製造するに当り、上記開始剤兼連鎖移

ブチレンの50重量%（以下単に「%」と記す）以下をイソブチレンと共に重合し得るカチオン重合性モノマーで置換したモノマーを意味する。

イソブチレンと共に重合し得るカチオン重合性モノマーとしては、例えば炭素数3～12のオレフィン類、共役ジエン類、ビニルエーテル類、芳香族ビニル化合物類、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。これらの中でも炭素数3～12のオレフィン類及び共役ジエン類が好ましい。

前記イソブチレンと共に重合し得るカチオン重合性モノマーの具体例としては、例えばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソブレン、シクロペンタジエン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ステレン、 α -メチルステレン、ジメチルステレン、モノク

ロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ビニン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメチルシラン、 α -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 α -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらの中で、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、ステレン、ブタジエン、イソブレン、シクロペンタジ

エン等が好適である。これらイソブチレンと共に重合し得るカチオン重合性モノマーは一種単独でイソブチレンと併用してもよいし、2種以上で併用してもよい。

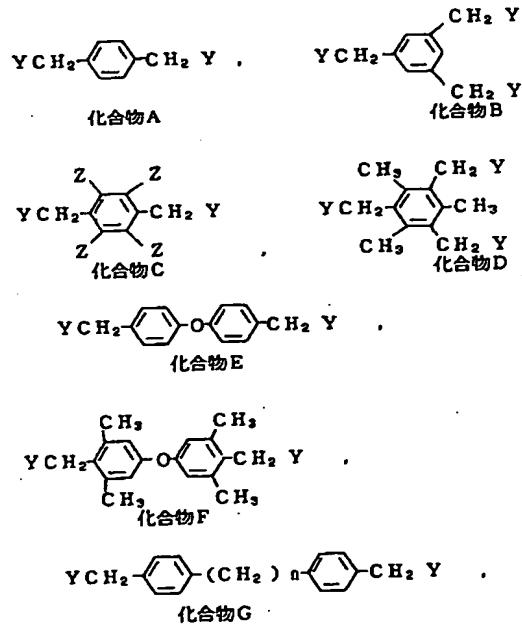
本発明で用いられる開始剤兼連鎖移動剤である芳香環化合物の例としては、Yが実質上、ベンジル位の第1級又は第2級炭素原子に結合したハログン原子、 $R COO-$ 基もしくは $RO-$ 基（ここでRは一価の有機基）である化合物が挙げられる。Rの具体例としては、置換もしくは非置換の C_{1-10} の炭化水素基が好ましく、 C_{1-3} のアルキル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。また一般式（I）における R_2 が一価の炭化水素基である場合には、 C_{1-10} の炭化水素基が好ましく、 C_{1-3} のアルキル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。本発明に用いる芳香環化合物を構成する芳香環としては、縮合反応により形成されたものでもよく、非縮合系のものでもよい。

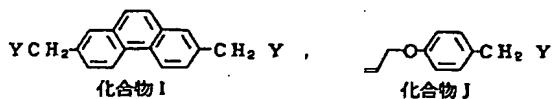
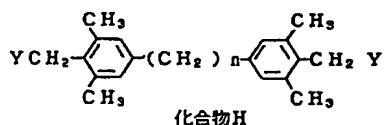
このような芳香環の具体例としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ビレン環等が挙げられ、芳香環が2以上存在するビフェニル、

$Ph - (CH_2)^n - Ph$ 基（Phはフェニル基、nは1～10の整数）、 $PhOPh$ 等ももちろん使用され得る。

これらの芳香環上には、上記一般式（I）で表わされる基が通常1～6個、好ましくは2～5個置換しているのがよい。更にこれらの芳香環上に、炭素数1～20の直鎖及び（又は）枝分れの脂肪族炭化水素基や、水酸基、エーテル基、ビニル基等の官能基を有する基や、ハログン原子が置換されていてもよい。

前記開始剤兼連鎖移動剤の具体例としては、例えば

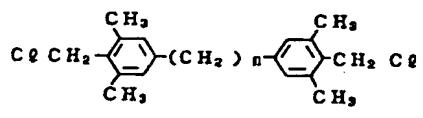




[上記化合物A～Jにおいて、Yは前記に同じ。Zは低級アルキル基又はハロゲン原子、好ましくはメチル基を示す。nは0又は1～5の整数を示す。]

等が挙げられ、この中でも化合物Cが好適である。

上記化合物A～Jの中で、好ましい化合物の具体例を示せば以下の通りである。

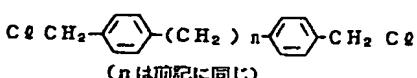
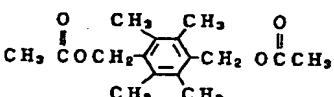
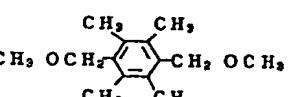
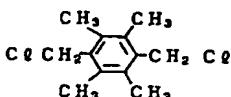
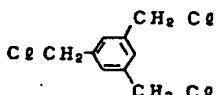
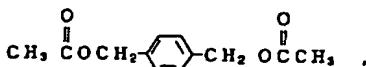


(nは前記に同じ)

これらの化合物は開始剤兼逆鎖移動剤として使用される成分であり、その使用量により、得られるポリマーの分子量をコントロールすることができる。本発明では、上記化合物を、通常イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーに対して0.01～20%程度、好ましくは0.1～10%程度の割合で使用するのがよい。

また本発明において用いられる金属ハロゲン化物は、一般式S_nX₄又はT_iX₄（Xは前記に同じ）で表わされる化合物である。この中でも特にS_nC₆, 及びT_iC₆が好適である。

上記金属ハロゲン化物の使用量は、開始剤兼逆鎖移動剤のモル数に対し、0.1～10倍程度が好ましく、2～5倍程度がより好ましい。



本発明において、重合溶媒としては、不活性溶媒である限り従来公知のものを広く使用でき、その具体例としては、例えばクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロエタン、塩化メチレン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン等の塩素化炭化水素化合物、n-ヘキサン、ニトロエタン等のニトロ化合物等が挙げられる。これらは、一種単独で、又は2種以上混合して使用され得る。

本発明の方法を実施するに際しては、1つの容器に溶媒、開始剤兼逆鎖移動剤、触媒（金属ハロゲン化物）等を仕込んだ後モノマーを添加していくバッチ法でもよいし、溶媒、モノマー、開始剤兼逆鎖移動剤、触媒（金属ハロゲン化物）等をある系内に逆順的に仕込みながら反応させ、更に取出される逆順法でもよい。

本発明の方法において、重合温度としては、10～-130℃程度が好ましく、更に好ましくは-20～-80℃程度とするのがよく、重合時間は、通常0.5～60分程度、好ましくは1～30分程度である。また重合時のモノマー濃度としては、0.1～8モル/l程度が好ましく、0.5～5モル/l程度がより好ましい。

本発明において、上記カチオン重合性モノマーの重合反応の停止は、特に限定されるものではなく、従来の慣用手段をいずれも適用することができる。本発明では、特にメタノール等のアルコール類の添加により重合反応を停止させるのが好ましい。

発明の効果

本発明の方法において、開始剤兼連鎖移動剤として用いられる芳香環が結合している第1級乃至第2級炭素陽イオンを生成し得る化合物は、安価で入手し易い化合物であり、また金属ハロゲン化

根、三方コック、真空ラインを取付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後、三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。

その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブに水素化カルシウム処理により乾燥させた重合溶媒である塩化メチレン290mlを導入した。更にヨーピス(クロロメチル)デュレン10ミリモルを溶解させた50mlの塩化メチレン溶液を添加した。

次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが40g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイスーアセトン浴に没漬し、重合容器内部を搅拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧にした後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製

物もBCP₃に比し、安価なものである。従って、本発明によれば、非常に低コストでイソブチレンの重合体を得ることができる。

また本発明の方法によれば芳香環上の水素原子が置換されている芳香環を有する開始剤兼連鎖移動剤を用いることができるので末端官能性が高いイソブチレン重合体を容易に低コストで得ることができる。

本発明の方法によれば、ハロゲン原子又はエステル或いはアルコキシ含有量に基づく官能性末端を有するイソブチレン系ポリマー含有率が高く、分子量分布の小さいポリマーが得られることができる

実施例

以下に実施例を掲げて本発明をより一層明らかにする。

実施例1

1ℓの耐圧ガラス製オートクレーブに搅拌用羽

液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後、三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、更に搅拌下に1時間冷却を続け、重合容器内を-35℃まで冷却した。

次に、四塩化チタン40ミリモルを注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、30分経過した時点で、予め-40℃以下に冷却しておいたメタノールを添加することにより重合を停止させた。

重合停止後、重合容器を室温まで戻して反応混合物をナス型フラスコに取出し、未反応のイソブチレン、塩化メチレン及びメタノールを留去し、残ったポリマーを400mlのn-ヘキサンに溶解後、中性になるまでこの溶液の水洗を繰返した。その後、このn-ヘキサン溶液を80mlまで濃縮し、1ℓのアセトンにこの濃縮溶液を注ぎ込むことによりポリマーを沈殿分離させた。

このようにして得られたポリマーを再び400

此のn-ヘキサンに溶解させ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、沪過し、n-ヘキサンを減圧留去することにより、イソブチレン系ポリマーを得た。

得られたポリマーの収量より収率を算出すると共に、 \bar{M}_n 及び \bar{M}_w/\bar{M}_n を GPC 法により、また末端構造を $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) 法により各構造に帰属するプロトンの共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。結果を下記第2表に示す。

実施例 2 ~ 6

全体的にスケールダウンして開始剤兼逆鎖移動剤及び触媒の種類や量を下記第1表に示すように変更した以外は実施例1と同様にしてポリマーを製造し、評価した。結果を下記第2表に示す。

実施例 7 ~ 12

全体的にスケールダウンして重合溶媒である塩化メチレンを1, 1-ジクロロエタンに変更し、

第 1 表

実施例番号	重合温度 [°C]	開始剤兼逆鎖移動剤種類	量 (mg/g)	触媒量 (nmol)	
				種類	量 (nmol)
1	-35	<chem>C#Cc1cc(C)c(C)c(C)c1</chem>	10	TiCl ₄	40
2	-70	同上	2	同上	10
3	-35	同上	2	同上	10
4	-35	同上	2	SnCl ₄	10
5	-70	同上	2	同上	10
6	-35	同上	2	同上	10

実施例番号3及び6においては、重合系中に塩化メチレンに対して5%のニトロエタンを添加して重合を行なった。

第 2 表

実施例番号	収率 (%)	数平均分子量 (\bar{M}_n)	分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)	官能基の量*		
				CH_3	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$	オレフィン基
1	95	5000	1.5	1.9	0.1	0
2	90	5500	1.3	1.9	0.1	0
3	90	4300	1.2	2.0	0	0
4	70	4700	1.5	1.6	0.4	0
5	75	5000	1.4	1.7	0.3	0
6	80	4500	1.2	1.9	0.1	0

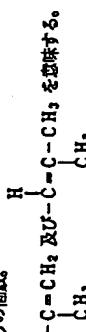
* ポリマー1分子当たりの個数。

** オレフィン基とは $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$ 及び $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$ を意味する。

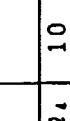
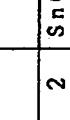
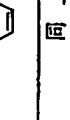
第4表

実施例番号	收率[%]	分子量(Mn)	分子量分布(Mw/Mn)	官能基の量*			
				CH ₃	-C-CO基	オレフィン基	インダニル基
7	90	5500	1.4	1.8	0.2	0	0
8	90	2600	1.1	2.0	0	0	0
9	90	4500	1.2	2.0	0	0	0
10	85	4800	1.3	1.8	0.1	0.1	0.2
11	80	4600	1.4	1.6	0.2	0.2	0.2
12	95	5200	1.4	1.8	0.2	0	0
13	90	4400	1.2	2.0	0	0	0
14	90	5000	1.5	1.5	0.5	0	0
15	85	4700	1.2	1.8	0.2	0	0
16	80	5800	1.6	1.5	0.3	0.2	0

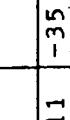
* ポリマー1分子当たりの個数。

** オレフィン基とは-C=CH₂ <math>\delta</math>-C=C-CH₃を意味する。


第3表

実施例番号	重合温度[°C]	開始剤兼連鎖移動剤 種類	量(mmol)	触媒	
				種類	量(mmol)
7	-35		2	TiCl ₄	10
8	-35		4	同上	20
9	-35		2	SnCl ₄	10
10	-35		2	TiCl ₄	10
11	-35	同上	2	SnCl ₄	10

第3表(続)

実施例番号	重合温度[°C]	開始剤兼連鎖移動剤 種類	量(mmol)	触媒	
				種類	量(mmol)
12	-35		2	TiCl ₄	10
13	-35	同上	2	同上	10
14	-35	同上	2	SnCl ₄	10
15	-35	同上	2	同上	10
16	-35		2	TiCl ₄	10

実施例番号8、9、10、11、13及び15においては、重合系中に1、1-ジクロロエタンに対して10%のニトロエタンを添加してⅡ合を行なった。

Ac : CH₃ COMe : CH₃

上記第2表及び第4表の結果から明らかのように、上記の条件で得られる本発明のポリマーの分子量は設定 M_n に近く、且つ分布も狭く良好であり、且つ該ポリマーの分子末端には、目的とする

 CH_3 ,

-C-CO基が高率で導入されていることがわかる。

また、開始剤兼連鎖移動剤の核であるフェニル基のAr Hがメチル基により全て置換されたデュレンタイプを用いた場合には、末端官能化率を下げるインダニル骨格 ( 又は ) が全く副生していない。

更にこの重合系中にニトロエタン等の添加溶媒を用いることにより、副反応を押さえることができ、目的とする末端に CH_3 及び CO 基を高い割合で含有するポリマーが得られ、ポリマーの分子量分布がよりシャープになっていることが

判る。

また、重合停止条件のコントロールにより、開始剤兼逆鎖移動剤の有する官能基をそのままポリ

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O} \end{array}$
マー末端に含む $\text{R}-\text{C}-\text{O}$ 基又は $\text{R}-\text{O}$ 基を末端に有する官能性末端ポリマーの製造も可能である。

(以上)

代理人 弁理士 三枝英二 